

平成 22年 5月 1日現在

研究種目： 若手研究(A)  
 研究期間： 2007 ～ 2009  
 課題番号： 19685018  
 研究課題名(和文) 高度に選択的なりチウムイオン輸送を目指す有機ホウ素系電解質のイオニクス  
 研究課題名(英文) Ionics of Organoboron Electrolytes for Highly Selective Lithium Ion Transport  
 研究代表者  
 松見 紀佳 (Matsumi Noriyoshi)  
 名古屋大学・大学院生命農学研究科・准教授  
 研究者番号： 40323745

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン二次電池向けの電解質材料を指向して、種々の有機ホウ素系電解質材料を合成し、イオン伝導特性に関して詳細に検討した。イオン液体中でセルロースとボロン酸誘導体を水酸化リチウム水溶液存在下で縮合させることにより、高解離性のリチウム塩構造を有するイオンゲル電解質の開発に成功した。さらに、高分子化イオン液体のイオン伝導パスのナノ構造を制御する目的でイオン液体の自己集合による新規イオン輸送マトリックスを構築した。

研究成果の概要(英文)：A variety of organoboron electrolytes were synthesized as electrodes separator of lithium ion batteries. Their ion conductive properties were studied in detail. Novel organoboron ion-gel electrolytes were successfully prepared by condensation of cellulose with boric acids in the presence of LiOH aq. Moreover, in aim of controlling the nano-structure of ion conductive pathway, we have designed novel ion transporting matrix via self-assembly of ionic liquids.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	10,200,000	3,060,000	13,260,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：リチウムイオン・高分子電解質・ホウ素・イオン伝導

## 1. 研究開始当初の背景

近年、各種モバイルデバイスの広範な普及に伴い、その主要な電源であるリチウムイオン二次電池の性能の向上が一段と求められている。また、今後急速な普及が予想されるハイブリッド車や電

気自動車の補助電源、あるいは主電源としても高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池への期待は極めて高い。材料化学的からの二次電池の性能向上へのアプローチとしては、電極、セパレータ、電解質の開発に大別され、

高分子化学者の寄与するところとしてはセパレータ及び電解質の研究開発が主要な領域となっている。現在、汎用の電解質としてはエチレンカーボネート/ジメトキシエタン混合系有機溶媒を含有したゲル電解質などが主流であるが、たびたび問題となっている安全性の向上を見据えると将来的なデバイスの全固体化の観点から、高分子固体電解質への関心も失われていない。また、系の難燃化の観点から、イオン液体の利用や有機・無機ハイブリッド化の検討も国内外で研究が進められているところである。

## 2. 研究の目的

(1) 今日、高分子化イオン液体や高分子イオンゲルはリチウムイオン二次電池や燃料電池、色素増感太陽電池などの各種イオンデバイスへの利用の観点から極めて活発に研究が展開されている。イオン液体の高いイオン伝導性、電気化学的安定性に加え、それらの難燃性によるデバイスの安全性の改善が同時に期待されている。

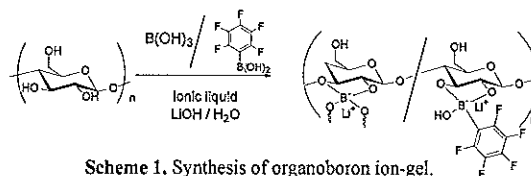
これまでイオン液体を含有する様々なポリマーやイオンゲルが知られているが、本研究ではセルロースをイオンゲルの支持高分子材料として利用した。従来系のポリエチレンオキッド系においてセルロースの系への添加はイオン伝導度と力学特性の双方を改善させることが知られている。イミダゾリウムクロリド型イオン液体はセルロースの良溶媒であることから、セルロースを利用したイオンゲルの合成はそれらの両特性に優れたイオン輸送マトリックスを設計する上で有用なアプローチと考えられる。加えて、多糖類はホウ酸誘導体と高い反応性を有することが知られている。これまで、電解質中にホウ酸エステルやアルキルボラン、高解離性のリチウムボレート構造などを導入することは系のイオン伝導特性やリチウムイオン輸送の選択性の改善に役立つことが見出されてきた。初期の研究としてMacBreenらは液状電解質のイオン伝導度が各種ホウ素化合物を添加した系において改善されることを見出した。その後、研究代表者らを含めた幾つかの研究グループは、ホウ素を導入したポリエーテル系高分子固体電解質の開発へ展開した。さらに、ホウ素によるアニオントラップはポリエーテル系よりもイオン液体系においてより効果的に作用することが見出されている。また、高解離性ボレート塩構造としてペンタフルオロフェニルボレートのポリエーテルやイ

オン液体への導入は電解質に優れたイオン伝導特性を与えることが見出されている。

(2) これまでイオン液体の固体化の手法として、重合性官能基を有するイオン液体モノマーのラジカル重合が国内外において検討されてきた。この手法は簡便な一方で、イオン伝導パスのナノ構造制御が難しいという一面をもつ。近年、イオン伝導パスのナノ構造制御の手法として、系への液晶構造の導入が国内のグループにより検討されており、イオン伝導度が増強されることが見出されている。本研究では複数のホウ素ユニットを有するイオン液体をアリルイミダゾリウム系イオン液体へのヒドロボレーションにより合成した後、2官能性配位子を利用したイオン液体の自己集合について検討することにより、イオン液体構造が整然と配列したイオン輸送マトリックスの構築について検討し、得られた材料のイオン輸送特性について検討した。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究では、水酸化リチウム存在下でのイオン液体中でのセルロースとホウ酸誘導体との縮合により、簡便な有機ホウ素イオンゲルの合成を行った (Scheme 1; Figure 1)。本手法は高解離性のリチウムボレートを含むイオンゲルを与える利便性の高い手法であり、得られたイオンゲルは新しいタイプの有機・無機ポリマーハイブリッド材料としても興味深い。あらかじめ調整したイオン液体(1-アリル-3-エチルイミダゾリウムクロリド or 1-アリル-3-エチルイミダゾリウムホルメート)のセルロース溶液に、所望の量の 1.0M 水酸化リチウム水溶液、ホウ酸誘導体  $[B(OH)_3/C_6F_5B(OH)_2]$  を加え、反応溶液とした。イオンゲル形成の反応条件を最適化したところ、90°C で 4 時間の条件において最も良好な結果が得られた。得られたイオンゲルを十分に乾燥した後、イオン伝導度を交流インピーダンス法により評価した。



Scheme 1. Synthesis of organoboron ion-gel.

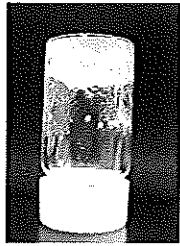
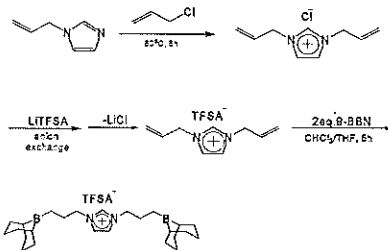
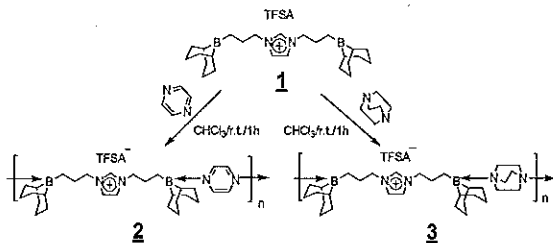


Figure 1. A photograph of ion-gel including 7 wt% of cellulose

(2) 2つの有機ホウ素ユニットを有するイオン液体は、1,3-ジアリルイミダゾリウム TFSA に対して2当量の9-BBNを作用させることにより行った。得られた有機ホウ素イオン液体のクロロホルム中溶液に等モル量のピラジン、あるいは1,4-ジアザピシクロオクタンを加え、1時間反応を行った。減圧下でクロロホルムを留去したのちジエチルエーテルで洗浄し、目的の自己集合マトリックスを得た。構造は<sup>1</sup>H-及び<sup>11</sup>B-NMRにより決定した。ピラジンから生成したポリマーはオレンジ色の固体であり、1,4-ジアザピシクロオクタンから得られたポリマーは白色の固体であった。それぞれの収率は54%及60%であった。配位子として4,4'-ビピリジルを検討したが、この場合には溶媒に可溶性なポリマーを与えなかった。それぞれのポリマーにリチウム塩を添加後、真空乾燥を十分に行い、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を評価した。



Scheme 2: Synthesis of Organoboron Ionic Liquid



Scheme 3: Self-assembly of Organoboron Ionic Liquid

#### 4. 研究成果

(1) セルロースを利用した有機ホウ素系イオンゲル電解質:

得られたイオンゲルはいずれも  $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$   $\text{Scm}^{-1}$  オーダーのイオン伝導度を示し、イオン液体自身に匹敵する値を示した。このことから、マトリックス中に連続的なイオン伝導パスが形成されていることが示唆された。合成した各イオンゲルの組成を Table 1 に示す。

Table 1. Composition of ion gels obtained in the present study.

Sample	Amount of Cellulose in IL	IL	B(OH) <sub>3</sub> : glucose unit	B(OH) <sub>3</sub> : C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> B(OH) <sub>2</sub> : LiOH
A	5 wt%	[AEm][Cl]	1:4	1:2:3
B	7 wt%	[AEm][Cl]	1:4	1:2:3
C	7 wt%	[AEm][Cl]	9:20	2:1:3
D	7 wt%	[AEm][Cl]	9:20	1:2:3
E	7 wt%	[AEm][HCOO]	11:50	1:0:1
F	7 wt%	[AEm][Cl]	11:50	1:0:1
G	7 wt%	[AEm][HCOO]	9:20	2:1:3
H	7 wt%	[AEm][HCOO]	9:40	1:2:3

Table 2 VFT parameters for organoboron ion gels

Samples	T <sub>0</sub> (K)	A(Scm <sup>-1</sup> K <sup>1/3</sup> )	B(K)	RMS
A	183	44.45	791	1.0000
B	183	63.22	985	0.9999
C	183	70.73	1065	0.9999
D	183	100.0	1048	0.9999
E	183	28.09	883	0.9998
F	183	90.22	1102	0.9999
G	155	49.93	1556	0.9998
H	155	64.24	1117	0.9996

5 wt%のセルロースを含むイオンゲル (sample A;  $3.63 \times 10^{-3}$   $\text{Scm}^{-1}$  at 303K) は、7 wt%のセルロースを含むイオンゲル (sample B;  $9.61 \times 10^{-4}$   $\text{Scm}^{-1}$  at 303K) より高いイオン伝導度を示した。イオン伝導度の温度依存性に関して Vogel-Fulcher-Tammann 式に基づいたフィッティングを行い、VFT プロットを得た。プロットの傾き及び切片から求められる VFT パラメータ (Table 2) より、系内のキャリアーイオン数 (A) 及びイオン輸送の活性化エネルギー (B) に関する情報を得た。その結果、セルロース濃度が高い系 (sample B) では系の粘度上昇に伴う活性化エネルギーの増加がイオン伝導度の減少につながっていることが分かった。次に、B(OH)<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B(OH)<sub>2</sub> 比の異なるイオンゲルを合成し、比較したところ、C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B(OH)<sub>2</sub> を多く用いた系 [B(OH)<sub>3</sub>: C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B(OH)<sub>2</sub> = 1:2] (sample

D:  $9.25 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  at 303K)は  $\text{B}(\text{OH})_3$  :  $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2 = 2 : 1$  の系 (sample C;  $5.68 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  at 303K)と比較してイオン伝導度が向上した。両系の VFT パラメータについて比較したところ、サンプル D ではキャリアイオン数に相当するパラメータが有意に大きいことが分かった。このことから、ペンタフルオロボレート構造の高い解離性がイオン伝導度の向上に寄与していることが明らかとなった。

さらに、イオンゲルのイオン伝導度を改善する目的で、低粘度の 1-アリル-3-エチルイミダゾリウム ホルメートを用いたイオンゲルについても合成した。得られたイオンゲル (sample E;  $1.03 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  at 303K)は、1-アリル-3-エチルイミダゾリウム クロリドを用いて同様の条件で作成したイオンゲル (sample F;  $5.35 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  at 303K)よりも高いイオン伝導度を示した。そこで 1-アリル-3-エチルイミダゾリウム ホルメートを用いて  $\text{B}(\text{OH})_3$  :  $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2 = 1 : 2$  の条件でイオンゲルを作成したところ (Sample H;  $1.98 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  at 303 K)、イオン伝導度はさらに向上した。

## (2)

LiTFSA[lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)amide]の存在下においてピラジンから生成したポリマーは 51°C において  $8.8 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  のイオン伝導度を示し、1,4-ジアザピシクロオクタンから得られたポリマー ( $5.4 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ )と比較して有意に高い値を示した。これは、ピラジンにおいては配位の際に正電荷を帯びる 2 つの窒素原子間に共役系を介した電子的相互作用があり、ホウ素への配位がやや弱まるためにマトリックスが柔らかくなった効果と考えられる。これはイオン輸送の活性化エネルギーに対応した VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) パラメーターが低下したことからも示唆された。

今後、これらの手法を元に 3 次元的にイオン伝導パスのナノ構造制御を検討することにより、アニオンサイズによるリチウムイオン輸率の制御や、イオン伝導度自体の向上を図ることが可能であると考えられる。同時に、高分子固体電解質の加工性と無機ガラス系イオン伝導体の高イオン伝導性を兼ね備えた系の構築にもつながる知見であると考え

られ、さらに発展的に展開させたいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 松見紀佳、加賀田昭人、青井啓悟、  
Synthesis of Supramolecular Solid Polymer Electrolytes via Self-Assembly of Diborylated Ionic Liquid, *Journal of Power Sources*, 195, 6182-6186, 2010, 査読(有).
- ② 松見紀佳、中村祐介、青井啓悟、渡辺武志、水雲智信、大野弘幸、Enhanced Ionic Conduction in Organoboron Ion Gels Facilely Designed via Condensation of Cellulose with Boric Acids in Ionic Liquids, *Polymer Journal*, 41, 437-441, 2009, 査読(有).
- ③ 柴山亘、成田麻子、松見紀佳、大野弘幸、Design and Evaluation of Imidazolium Cation-based Ionic Liquids Having Double-Armed Anions for Selective Cation Conduction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 1642-1645, 2009, 査読(有).

[学会発表] (計 1 件)

- ① 松見紀佳、加賀田昭人、青井啓悟、  
Synthesis of Solid Polymer Electrolytes via Self-Assembly of Diborylated Ionic Liquid, 4<sup>th</sup> International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, 2009年8月3日、横浜産業貿易センター

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松見 紀佳 (Matsumi Noriyoshi)  
名古屋大学・大学院生命農学研究科・  
准教授  
研究者番号 : 40323745